

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129452

(P2000-129452A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 18/42		C 2 3 C 18/42	4 K 0 2 2
18/28		18/28	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-303094

(22) 出願日 平成10年10月23日 (1998. 10. 23)

(71) 出願人 000119232

株式会社イノアックコーポレーション

愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号

(72) 発明者 山本 敏博

名古屋市熱田区千年1丁目16-30 株式会社イノアックコーポレーション船方事業所内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解めっき用プライマ剤、並びに無電解めっき層を備える積層品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材の表面に、美しい金属光沢を有する無電解めっき層を設けるためのプライマ剤、並びにこの無電解めっき層を備える積層品及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) チタンアルコキシドは除く金属アルコキシド、からなるプライマ剤を使用し、ABS樹脂シート等の基材からなる成形品(但し、容器の内面にめっき層を設ける場合を除く。)の表面にプライマ剤を介して無電解めっき層を十分に密着させ、接合させた積層品を得る。また、この無電解めっき層の表面に、このめっき層を保護するための保護層を設けることもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) 金属アルコキシド(但し、チタンアルコキシドは除く。)と、樹脂とを含有することを特徴とする無電解めっき用プライマ剤。

【請求項2】 基材及び無電解めっき層、並びに該基材と該無電解めっき層とを接合するためのプライマ層を備える積層品(但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。)において、該プライマ層は、(1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) 金属アルコキシド(但し、チタンアルコキシドは除く。)と、樹脂とを含有するプライマ剤を乾燥させ、形成させたものであることを特徴とする無電解めっき層を備える積層品。

【請求項3】 上記無電解めっき層の表面に透明な保護層が形成される請求項2記載の無電解めっき層を備える積層品。

【請求項4】 基材の表面に、(1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) 金属アルコキシド(但し、チタンアルコキシドは除く。)と、樹脂とを含有するプライマ剤を塗布し、乾燥させてプライマ層を形成する第1工程、並びに銀錯イオンを含有する第1水溶液及び還元剤を含有する第2水溶液を上記プライマ層に塗布した後、乾燥させて銀めっき層を形成する第2工程、を備えることを特徴とする無電解めっき層を備える積層品(但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。)の製造方法。

【請求項5】 上記第1工程に続いて、上記プライマ層に活性化処理を施す請求項4記載の無電解めっき層を備える積層品の製造方法。

【請求項6】 上記活性化処理は、塩化第一スズ、硫酸第一スズ、ホウフッ化スズ及び塩化第一チタンのうちの少なくとも1種を含む水溶液を、上記プライマ層に接触させる工程を備える請求項5記載の無電解めっき層を備える積層品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無電解めっき層

(以下、単にめっき層ともいう。)を基材に接合させるためのプライマ剤に関する。また、本発明は、このプライマ剤からなるプライマ層とめっき層とを備える積層品(但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。)及びその製造方法に関する。更に詳しくは、耐久性に優れ、美しい金属光沢を有するめっき層が表面に形成された積層品に関する。また、このような積層品を特に容易に製造することができる製造方法に関する。本発明の積層品は、意匠性を必要とする種々の分野において幅広く利用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来より、プラスチックなどの非導電性材料に、金属光沢を付与する方法として、プラスチックめっき技術が知られている。プラスチックめっきは、プラスチック素材表面を無電解めっきで導電化した後、電気めっきする方法である。また、基材の前処理の第一段階として、①クロム酸等の強酸化性薬品若しくは強アルカリ性薬品による化学的な表面粗化、或いは②ブラスト処理等の機械的な表面粗化等による投錨効果によって、非導電性材料とめっき層との密着性を向上させる方法が採られている。

【0003】更に、近年、基材の表面を部分的にめっきするため、或いは有害物質であるクロム酸の使用を避けるため、無電解めっきのための触媒を含む塗料を基材に塗布し、密着性を向上させる等の各種の前処理方法が提案されている。そのような前処理方法としては、

a) 表面に原子状パラジウムを担持させた非導電性粉体フィラーを、有機バインダに分散させた塗料を基材に塗布する方法(特開平9-59778号公報)、

b) パラジウムとチタンとからなる複合金属酸化物の水化物をフィラーとして含む塗料を基材に塗布し、乾燥させた後、硫酸をアクセラレータとして用い、活性化する方法(特開平9-135097号公報)、

【0004】c) 塩化第一スズを含むエマルジョン型塗料を基材に塗布し、乾燥させた後、塩酸酸性塩化パラジウム溶液を接触させる方法(特公平7-49627号公報)、

d) キトサン又はキトサン誘導体を含む塗料を塗布し、乾燥させた後、塩酸酸性塩化第一スズ溶液と塩酸酸性塩化パラジウム溶液とを、連続して基材に接触させる方法(特公平6-33461号公報)、

e) 還元により無電解めっき反応の触媒作用を発現する金属塩を含有するアクリロニトリル系塗料を基材に塗布し、乾燥させた後、還元処理する方法(特開平5-331683号公報)、等が挙げられる。

【0005】しかしながら、a)、b)のフィラーを含む塗料を用いた場合には、無電解めっきだけでは金属光沢を有する平滑面は得られず、装飾品等の用途には電気めっきを厚く施す必要があり、工程が多く、煩雑であ

る。また、c) の塩化第一スズを含む塗料では、塩化第一スズが塗膜にほぼ均一に分散されるため、表面にしか必要でない塩化第一スズが塗膜内部にも含有され、これらは触媒として作用しない。更に、塩化第一スズの安定性が低いいため塗料中に不溶性の沈殿〔 $\text{Sn}(\text{OH})\text{C}$ 1〕を生じたり、第二スズに酸化されて失活してしまう等の問題がある。これを避けるため塩化第一スズの安定剤として塩酸若しくは塩化物等を加えると、塗膜内部に残留するこれらの成分がめっき層自体或いは周辺の金属を侵してしまう恐れがある。

【0006】また、d) のキトサン等を含む塗料でも、同様に無機酸で可溶化した場合には、残留する酸によって腐食する恐れがある。更に、e) のアクリロニトリル系塗料を塗布する方法では、極性の高いアクリロニトリル系樹脂を溶解するために溶解性に優れた極性溶媒を必要とし、下地がポリカーボネート等の耐溶剤性に乏しいプラスチックである場合には、これが溶剤に侵されてしまうことがある。また、c) と同様に塗膜内部に含まれている金属塩の多くが触媒として作用しないとの問題もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するものであり、種々の基材に、プライマ層、無電解めっき層、及び必要に応じて透明な保護層を形成して、美しい金属光沢の外観を持った積層品と、基材と無電解めっき層とを密着・接合するプライマ層を形成するためのプライマ剤と、また、このような積層品が容易に得られる製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】第1発明の無電解めっき用プライマ剤は、(1) アルコキシシラン、(2) コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、(3) 金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は(4) 金属アルコキシド(但し、チタンアルコキシドは除く。)と、樹脂とを含有することを特徴とする。

【0009】上記「無電解めっき用プライマ剤」(以下、プライマ剤ともいう。)は、ガラス、プラスチック等の非導電性材料からなる基材と無電解めっき層とを十分に強固に接合させるため、基材の表面に塗布され、プライマ層を形成させるためのものである。このプライマ層はめっき層を基材の表面に強固に密着させ、剥離し難くさせるために形成される。また、めっき層の表面には更に透明な保護層を形成することが好ましい。この保護層は、めっき層と他の物品との摩擦、或いは空気中の酸素による酸化やその他の化学物質による化学的な浸食等からめっき層を保護することなどを目的として形成されるものである。

【0010】(1) の上記「アルコキシシラン」として

は、テトラメトキシシランとその重合体、テトラエトキシシランとその重合体等の4官能以上のアルコキシシランが挙げられる。また、メチルトリメトキシシランに代表される3官能のアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシランに代表される2官能のアルコキシシランが、アルコキシシランの縮合反応相の表面シラノール基密度或いは親水性等を阻害しない範囲で少量含まれていてもよい。

【0011】アルコキシシランとともにプライマ剤に含有される樹脂としては、アルコキシシランが加水分解して生ずるシラノール基と水素結合若しくは化学結合し得る官能基を備える樹脂を使用することが好ましい。そのような樹脂としては、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、イミド結合等、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基等を有するもの、具体的には、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びセルロース樹脂等が挙げられ、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好ましい。これらの樹脂は、その種類にもよるが、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、10～99重量部、特に30～99重量部含有させることが好ましい。

【0012】プライマ剤に含有されるアルコキシシランが多いほど、めっきに用いられる触媒がプライマ層により多量に吸着され、プライマ層とめっき層との密着性が向上する。しかし、アルコキシシランがあまりに多いと、アルコキシシランの加水分解によって生成する不定形シリカ相が巨視的に相分離するため、プライマ層が白濁したり、乾燥後、亀裂が入り易い等の問題がある。更に、皮膜が可とう性に欠けることもあり、基材との密着性が低下することもある。従って、アルコキシシランの含有量は、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、1～90重量部、特に10～70重量部とすることが好ましい。

【0013】また、プライマ剤の粘度を塗布方法によって適度な範囲に調整するため、アルコキシシランと樹脂との共通溶媒を希釈剤として用いることもできる。但し、この希釈剤は、アルコキシシランと反応しないものでなければならず、高級アルコール、多価アルコール或いはケトン類などの使用は避けたほうがよい。更に、プライマ剤には、アルコキシシランの加水分解を促進するため、必要に応じて酢酸等の有機酸を加水分解促進剤として添加することもできる。このプライマ剤は、アルコキシシランと樹脂とを混合した後、アルコキシシランを加水分解させ、部分的に縮合させて調製することもできる。尚、プライマ剤に含有されるアルコキシシランは加熱乾燥後、最終的には皮膜中に不定形シリカ相としてミクロ相分離した状態で析出しているものと考えられる。

【0014】(2) の上記「コロイダルシリカ」として

は、湿式による水分散性コロイダルシリカ、水を有機溶媒で置換した溶剤分散性コロイダルシリカ及びアルコキシシランを有機溶媒中で加水分解して得られる溶剤分散性コロイダルシリカ等が挙げられる。コロイダルシリカの粒径は十数ミリミクロン程度と非常に小さいため、プライマ剤における分散性がよければ透明で平滑なプライマ層が形成される。

【0015】また、コロイダルシリカを使用する場合は、樹脂としては、シランカップリング剤又はチタンカップリング剤と反応するか、少なくとも親和性を有する官能基を備えるものを用いることが好ましい。そのような樹脂としては(1)の場合と同様のものが挙げられ、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好ましい。プライマ剤に含まれる樹脂の含有量は(1)の場合と同程度とすることができる。尚、水分散性コロイダルシリカの場合は、樹脂エマルジョンを組み合わせ使用することが好ましい。

【0016】プライマ剤に含有されるコロイダルシリカが多いほど、めっきに用いられる触媒がプライマ層により多量に吸着され、プライマ層とめっき層との密着性が向上する。しかし、コロイダルシリカが多すぎると、乾燥後、プライマ層に亀裂が入り易い等の問題がある。更に、皮膜が可とう性に欠けることもあり、基材との密着性が低下することもある。従って、コロイダルシリカの含有量は、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、1～90重量部、特に10～70重量部とすることが好ましい。

【0017】コロイダルシリカと併用される上記「シランカップリング剤」、又は上記「チタンカップリング剤」としては、コロイダルシリカが有するシラノール基と縮合し得る加水分解性の官能基と、樹脂と反応するか、少なくとも親和性を有する官能基との両方を備えるものを使用することができる。シランカップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等を挙げることができる。これらのカップリング剤は、コロイダルシリカを100重量部とした場合に、1～20重量部、特に2～10重量部使用することが好ましい。尚、水分散性コロイダルシリカと樹脂エマルジョンとを組み合わせ使用する場合は、水によってプライマ剤の粘度を塗布に適した範囲に調整することができる。

【0018】(3)の上記「金属酸化物コロイド」としては、金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解して得られる溶剤分散性金属酸化物コロイド、金属酸化物コロイドを水中に投入して得られる水分散性金属酸化物コロイド、及びこれを溶媒置換して得られる有機溶媒分散性金属酸化物コロイド等が挙げられる。具体的には、酸化チ

タン、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化スズ及び酸化ジルコニウム等が挙げられる。金属酸化物コロイドの粒径は十数ミリミクロン程度と非常に小さいため、プライマ剤における分散性がよければ透明で平滑なプライマ層が形成される。

【0019】また、金属酸化物コロイドを使用する場合は、樹脂としては、シランカップリング剤又はチタンカップリング剤と反応するか、少なくとも親和性を有する官能基を備えるものを用いることができる。そのような樹脂としては(1)の場合と同様のものが挙げられ、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好ましい。プライマ剤に含まれる樹脂の含有量は(1)の場合と同程度とすることができる。

【0020】プライマ剤に含有される金属酸化物コロイドが多いほど、めっきに用いられる触媒がプライマ層により多量に吸着され、プライマ層とめっき層との密着性が向上する。しかし、金属酸化物コロイドが多すぎると、乾燥後、プライマ層に亀裂が入り易い等の問題がある。更に、皮膜が可とう性に欠けることもあり、基材との密着性が低下することもある。従って、金属酸化物コロイドの含有量は、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、1～90重量部、特に10～70重量部とすることが好ましい。

【0021】金属酸化物コロイドと併用されるシランカップリング剤又はチタンカップリング剤としては、金属酸化物コロイドが有するM-OH基と縮合し得る加水分解性の官能基と、樹脂と反応するか、少なくとも親和性を有する官能基との両方を備えるものを使用することができ、具体的には、(2)の場合と同様のものを挙げることができる。これらのカップリング剤は、金属酸化物コロイドを100重量部とした場合に、1～20重量部、特に2～10重量部使用することが好ましい。尚、水分散性金属酸化物コロイドと樹脂エマルジョンとを組み合わせ使用する場合は、水によってプライマ剤の粘度を塗布に適した範囲に調整することができる。

【0022】(4)の金属アルコキシドとしては、一般式、 $M(OR)_n$ (但し、Mはジルコニウム、アルミニウム等であり、チタンではない。また、Rは炭素数1～4のアルキル基であり、nが2以上である場合はRは同一であってもよいし、異なってもよい。)によって表されるものを使用することができる。具体的には、ジルコニウムブチラート、アルミニウムモノセコブトキシジイソプロピラートなどが挙げられる。

【0023】金属アルコキシドを用いる場合は、樹脂としては、この金属アルコキシドが加水分解して生ずるM-OH基と水素結合若しくは化学結合し得る官能基を有するものを使用することが好ましい。そのような樹脂としては(1)の場合と同様のものが挙げられ、特にアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が好ましい。プライマ剤に含まれる樹脂の含有量は(1)の場合と同程度とすること

ができる。

【0024】プライマ剤に含有される金属アルコキシドが多いほど、めっきに用いられる触媒がプライマ層により多量に吸着され、プライマ層とめっき層との密着性が向上する。しかし、金属アルコキシドがあまりに多いと、金属アルコキシドの加水分解によって生成する不定形シリカ相が巨視的に相分離するため、プライマ層が白濁したり、乾燥後、亀裂が入り易い等の問題がある。更に、皮膜が可とう性に欠けることもあり、基材との密着性が低下することもある。従って、金属アルコキシドの有量は、プライマ剤の固形分を100重量部とした場合に、1〜90重量部、特に10〜70重量部とすることが好ましい。

【0025】更に、プライマ剤の粘度を塗布方法によって適度な範囲に調整するため、金属アルコキシドと樹脂との共通溶媒を希釈剤として用いることもできる。但し、この希釈剤は、金属アルコキシドと反応しないものでなければならず、高級アルコール、多価アルコール或いはケトン類などの使用は避けたほうがよい。更に、プライマ剤には、金属アルコキシドの加水分解を促進するため、必要に応じて酢酸等の有機酸を加水分解促進剤として添加することもできる。また、このプライマ剤は、金属アルコキシドと樹脂とを混合した後、金属アルコキシドを加水分解させ、部分的に縮合させて調製することもできる。尚、プライマ剤に含有される金属アルコキシドは加熱乾燥後、最終的には皮膜中に不定形金属酸化物相としてミクロ相分離した状態で析出しているものと考えられる。また、複数の金属アルコキシドを併用し、複合金属酸化物相を析出させることもできる。

【0026】第2発明の無電解めっき層を備える積層品は、基材及び無電解めっき層、並びに該基材と該無電解めっき層とを接合するためのプライマ層を備える積層品（但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。）において、該プライマ層は、（1）アルコキシシラン、（2）コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、（3）金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は（4）金属アルコキシド（但し、チタンアルコキシドは除く。）と、樹脂とを含有するプライマ剤を乾燥させ、形成させたものであることを特徴とする。尚、この容器とは、液状等の物品を内部に収容し、これを保管、保存することができる成形品を意味する。

【0027】上記「基材」は、プライマ剤を塗布することができるものであればよく、プラスチック、木材、金属、ガラス、その他のセラミックス等、からなるもののいずれであってもよい。また、この基材の厚さは特に制限されない。更に、上記「積層品」は、装飾品、光反射体等として有用である。

【0028】また、上記「無電解めっき層」とは、無電解めっき法により形成されためっき層である。この無電解めっき法としては、酸化還元反応を利用した方法や置換反応を利用した方法等、通常の方法を特に制限されることなく用いることができる。具体的には、無電解めっき液に含まれる金属イオンの自己触媒的な還元反応によって金、銀、銅、ニッケルやパラジウム等をめっきする方法、及び銀鏡反応を利用する方法等を挙げることができる。

【0029】上記「プライマ層」は、第1発明の（1）〜（4）の特定の化合物等と、水及び有機溶媒に溶解又は分散させることのできる樹脂とを含有するプライマ剤を、基材の表面に適宜の方法によって塗布し、形成される塗膜を乾燥することにより、形成させることができる。この（1）〜（4）の化合物等、及び前記の樹脂を含むプライマ剤からなるプライマ層は強靱であり、基材及び無電解めっき層との密着性及び接着性に優れる。アクリル樹脂は、特に密着性に優れるためより好ましい。

【0030】また、無電解めっき層の表面には、第3発明のように透明な保護層を設けることが好ましい。この保護層はめっき層の表面に直接形成されていてもよいし、めっき層と保護層の間に一層以上の他の効果、例えば、保護層自体のめっき層への密着性が乏しい場合に、保護層とめっき層の双方に接着性を有する薄層が形成されていてもよい。この保護層は、溶媒を含まない液状樹脂、水又は有機溶媒に樹脂を溶解させた溶液、又は樹脂を分散させた分散液によって形成することができる。また、これらの樹脂は、基材を構成する材料の特性などによって選択することが好ましく、溶液又は分散液をめっき層に塗布し、乾燥させ、保護層とする際の収縮が小さい樹脂であることが好ましい。このような樹脂としては、液状エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂及びシリコン樹脂等を使用することができる。また、ウレタン樹脂、ポリエステル及びポリ塩化ビニリデン等を用いることもでき、これらは水性エマルジョン樹脂として使用することもできる。

【0031】第4発明の無電解めっき層を備える積層品（但し、上記基材が容器を構成し、その内面に上記無電解めっき層及び上記プライマ層を設ける場合は除く。）の製造方法は、基材の表面に、（1）アルコキシシラン、（2）コロイダルシリカ並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、（3）金属酸化物コロイド並びにシランカップリング剤及びチタンカップリング剤のうちの少なくとも一方、又は（4）金属アルコキシド（但し、チタンアルコキシドは除く。）と、樹脂とを含有するプライマ剤を塗布し、乾燥させてプライマ層を形成する第1工程、並びに銀錯イオンを含有する第1水溶液及び還元剤を含有する第2水溶液を上記プライマ層に塗布した後、乾燥させて銀め

つき層を形成する第2工程、を備えることを特徴とする。

【0032】プライマ層は、プライマ剤をエアスプレー機等によって容器内表面に吹き付け、塗布し、塗膜とした後、この塗膜をプライマ剤の組成等によって適宜の温度で所要時間、乾燥することにより、容易に形成することができる。プライマ層の厚さは特に限定されないが、通常、5～20 μ m、特に10 μ m程度とすることができる。

【0033】上記「銀錯イオンを含有する第1水溶液」としては、アンモニア性硝酸銀水溶液を用いることが好ましい。このアンモニア性硝酸銀水溶液は、硝酸銀を純水又は蒸留水に溶解させ、この水溶液を攪拌しながら、アンモニア水を、黒色沈澱が消滅し、水溶液が透明になるまで滴下して調製することができる。また、このアンモニア性硝酸銀水溶液には、水酸化ナトリウムを配合してもよい。これにより還元反応を促進することができ、還元剤の種類、濃度との組み合わせによって反応時間を調整することができる。更に、この水溶液には界面活性剤を配合することもできる。この界面活性剤を配合することによりプライマ層との濡れ性を向上させることができ、銀めっき層とプライマ層の密着性及び接着性を向上させることができる。但し、界面活性剤は銀錯イオンの還元反応の速度を低下させるため適宜の量を添加することが好ましい。

【0034】上記「還元剤を含有する第2水溶液」としては、銀錯イオンを還元することのできる水溶性の還元剤を含有する水溶液であれば特に限定されることなく使用することができる。通常、D(+)－グルコース、ホルムアルデヒド、ロッシェル塩、ショ糖の硝酸転化物、グリオキザール及び硫酸ヒドラジン等を含有する水溶液を使用することができる。

【0035】この第1水溶液及び第2水溶液は、プライマ層に塗布される、或いは塗布された時点で、より均一に分散及び混合されていることが好ましく、そのように塗布することができれば、塗布の方法は特に制限されない。例えば、第1水溶液と第2水溶液を予め混合し、この混合液を基材の表面に流涎させる等により塗布することができる。また、第1水溶液と第2水溶液を予め混合し、この混合液をスプレー機等を用いてプライマ層に吹き付けるか、又はスプレー機のヘッド内で2液を混合して直ちに吐出する構造を有するスプレー機等を用いて吹き付けることにより塗布することができる。更に、第1水溶液及び第2水溶液を2つのスプレーノズルから各々吐出させて、空气中で或いはプライマ層上で両水溶液を混合させ、塗布することもできる。

【0036】第2水溶液に含まれる還元剤としては、比較的還元力の強いものと、比較的還元力の弱いものとがあり、これらを適宜、所要の量比で混合して用いることにより、良質な銀めっき層を形成させることができる。

また、特にスプレー機によって塗布する場合は、第2水溶液に含まれる還元剤として主に比較的還元力の強いホルマリン、グリオキザール、硫酸ヒドラジンまたはこれらの混合物を使用することが好ましい。一方、流涎等により塗布する場合は、グルコース、ロッシェル塩等、比較的還元力の弱いものを使用することができる。

【0037】更に、第1水溶液と第2水溶液を予め混合してから塗布する場合、塗布した後に銀の析出が始まるように、また、その析出が長時間に及ばないように、析出させる温度、湿度及び析出の速さ等を考慮して還元剤の種類及び量比を調整する必要がある。例えば、温度25℃、相対湿度50%において、第1水溶液と第2水溶液を予め混合し、この混合液を基材の表面に流涎し、塗布する場合は、還元剤として、D(+)－グルコースを2.5重量%程度含む第2水溶液を使用することで、10～30分で銀の析出を終了させることができる。

【0038】上記の塗布方法のうち、特にスプレー機によって塗布する場合は、これらの水溶液を塗布する前のプライマ層に、第5発明のように、活性化処理を施すことが好ましい。プライマ剤に含まれる(1)～(4)の化合物等は、銀錯イオン等の還元反応を起こすための触媒を吸着保持するものと考えられる。この触媒としては、無電解めっきで通常用いられるパラジウム等の貴金属、第6発明に記載した水溶液中の第1スズイオンや第1チタンイオン、銀鏡反応のように容易に起こる還元反応においては銀錯イオンが還元剤により還元されてなる銀金属がある。

【0039】この活性化処理は、第6発明の特定の化合物等を含む水溶液を接触させる方法を含め、以下の各種の方法によって行うことができる。

- a) 塩酸酸性にした塩化第一スズ、硫酸第一スズ、ホウフッ化スズ及び塩化第一チタンのうちの少なくとも1種類を含む水溶液をプライマ層に接触させる。
- b) パラジウムイオン及びスズ(II)イオンを含む水溶液をプライマ層に接触させた後、硫酸を含む活性化処理液を接触させる(キャタライザーアクセレータ法)。
- c) 塩酸酸性の塩化第一スズ水溶液と塩酸酸性の塩化パラジウム等の貴金属の塩化物水溶液をプライマ層に同時に接触させる(センシタイザーアクチベータ法)。
- d) 塩化パラジウム等又は硫酸塩水溶液と、次亜リン酸ナトリウム等を含む還元液を同時にプライマ層に接触させる(アクチベーターアクセレータ法)。尚、活性化処理液とプライマ層との接触の方法も特に制限はされず、処理液を容器に注入し、排出してもよいし、容器の開口部からスプレーノズルを挿入し処理液をプライマ層に吹き付けてもよい。最後に銀鏡反応を施す場合には、このうち、第6発明のように、a)法を行うのが最も経済的である。

【0040】更に、上記のようにして形成される銀めっき層の表面には、前記のように各種の樹脂を含有する水

系エマルジョン等を使用し、透明な保護層を形成することが好ましい。この保護層を、特に水系エマルジョンによって形成する場合は、無電解めっき層を洗浄した後、乾燥させる必要がなく、十分に水を切るのみでよい。ため製造工程を簡略化することができる。

【0041】

【作用】本発明では、樹脂塗料にカップリング剤等をはじめとする各種添加剤を選択的に混合攪拌したプライマ層を形成したので、電気めっきを行うことなく、美しい金属光沢を種々の材料からなる基材表面に施すことができる。このプライマ層に無電解めっき層を設け、さらに適宜必要に応じて透明な保護層を設けたため、美しい金属光沢を有する積層品を容易に得ることができる。

【0042】

【発明の実施の形態】(1) プライマ剤としてアルコキシシランを使用した場合

実施例1 (プライマ剤の調製)

アクリル樹脂塗料(大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%)30部に、テトラエトキシシラン(信越化学株式会社製、商品名「KBE04」)6部及びブトルエン30部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0043】実施例2 (積層品の製造)

①プライマ層の形成

実施例1で調製したプライマ剤をエアスプレー機によってABS樹脂シート[60×130×1(厚さ)mm]の表面に塗布し、厚さ約10ミクロンの塗膜を形成した後、60℃に調温された熱風循環式乾燥機によって1時間乾燥させ、プライマ層を形成した。

②活性化処理

塩化第一スズ10gと36%塩酸10ミリリットルとを純水に加えて1リットルのセンシタイザ(鋭敏化剤)を調製した。このセンシタイザ(水溶液)にプライマ層を形成したABS樹脂シートを20秒間浸漬し、プライマ層の表面を活性化させた後、純水で3回洗浄した。

【0044】③めっき液の調製及びめっき層の形成

純水1リットルに硝酸銀25gを溶解させた硝酸銀水溶液にアンモニア水をゆっくり滴下し、生成する黒色沈殿を攪拌しながら更に滴下を続けると、黒色沈殿が徐々に消滅していく。黒色沈殿が完全に消滅し、水溶液が透明になった時点で滴下を止め、銀液を調製した。消費したアンモニア水は23ミリリットルであった。一方、純水1リットルにD(+)-グルコースを25g溶解させ、還元液を調製した。これら銀液と還元液とを体積比1:1で容量1リットルの容器に注ぎ入れ、直ちに、活性化処理したABS樹脂シートを浸漬した。銀液と還元液の温度は25℃であったが、約10秒で褐色に着色し始め、次第に明るい銀色の金属光沢が発現した。そのまま20分間放置して銀の析出を完了した後、銀液及び還元液を排出し、水道水で十分に洗浄した後、①と同様にして乾燥させ、銀めっき層を形成した。

【0045】④保護層の形成

2液型アクリルウレタン塗料(オリジン電気株式会社製、商品名「オリジプレートZ」)を銀めっき層の表面にスプレー塗布し、その後、60℃で1時間乾燥して、保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0046】実施例3 (積層品の製造)

①プライマ層の形成及び活性化処理

実施例1で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。

②めっき液の調製及びめっき層の形成

実施例2と同様にして銀液を調製した。一方、純水1リットルに、グリオキサールの40重量%水溶液50ミリリットルとD(+)-グルコース20gを純水に溶解させて1リットルの還元液を調製した。これら銀液と還元液とを2本の片角スプレー機によってそれぞれ1ミリリットル/秒の吐出量で、プライマ層の表面に5秒間吹き付けたところ、速やかに褐色に着色し始め、次第に明るい銀色の金属光沢が発現した。その後、40℃程度の温純水で十分に洗浄し、実施例2の①と同様にして乾燥させ、銀めっき層を形成した。

【0047】④保護層の形成

紫外線硬化型アクリル塗料(和信化学株式会社製、商品名「F-355」)を銀めっき層の表面に塗布し、その後、紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0048】実施例4 (積層品の製造)

①プライマ層の形成及び活性化処理

実施例3と同様にしてプライマ層を形成した。その後、実施例2と同様にして調製したセンシタイザにプライマ層を形成したABS樹脂シートを1分間浸漬し、プライマ層の表面を活性化させた後、水道水で3回洗浄した。次いで、塩化パラジウム0.1gと36%塩酸1ミリリットルとを純水に加えて1リットルのアクチベータ(活性化剤)を調製し、このアクチベータ(水溶液)にセンシタイザに浸漬した後のABS樹脂シートを1分間浸漬し、プライマ層の表面を更に活性化させた後、水道水で3回洗浄した。

【0049】②めっき液の調製及びめっき層の形成

無電解銅めっき液(シブレイ・ファーマーイースト社製、商品名「オムニシールド1598」)を標準処方(銅イオン; 2.0g/リットル、水酸化ナトリウム; 6.5g/リットル、ホルムアルデヒド; 2.5g/リットル、EDTA; 20g/リットル)で建浴し、47℃に加温した。その後、このめっき浴に、活性化処理したABS樹脂シートを浸漬し、発生する水素によって浮き上がらないように固定した。20分後には赤銅色の金属光沢を有するめっき層が形成された。次いで、めっき液を排出し、40℃程度の温純水で洗浄し、エアを吹き付けて水切りし、銅めっき層を備える積層品を得た。

【0050】実施例5（プライマ剤の調製）

アルコール可溶性エラストマ型ポリウレタン樹脂（三菱化学株式会社製、商品名「PC-200」）20部に、テトラエトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBE04」）5部、並びにエタノール60部及びp-トルエンスルホン酸1部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0051】実施例6（積層品の製造）

実施例5で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0052】実施例2、3、4及び6いずれもクロスカットテープ剥離試験による剥離はみられず、ABS樹脂シートとプライマ層との密着性に優れていた。また、めっき層の表面は平滑で、十分な光沢を有し、特に、銀の析出により形成された銀めっき層は明るい金属光沢を備え、意匠性に優れる積層品が得られた。

【0053】（2）プライマ剤としてコロイダルシリカ及びカップリング剤を使用した場合

実施例7（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「オルガノシリカゾルXBA-ST」、 SiO_2 含有率；30重量%）10部及びフェーグリシドキシドプロピルトリメトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにトルエン30部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0054】実施例8（積層品の製造）

実施例7で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にしてめっき液及び還元液を調製し、同様にしてめっき層を形成した。次いで、実施例2と同様にして保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0055】実施例9（積層品の製造）

実施例7で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0056】実施例10（積層品の製造）

実施例7で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同

様にしてプライマ層を形成し、実施例4と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例4と同様の無電解銅めっき浴を建浴し、同様にして銅めっき層を形成し、銅めっき層を備える積層品を得た。

【0057】実施例11（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「オルガノシリカゾルIPA-ST」、 SiO_2 含有率；30重量%）10部及びフェーグリシドキシドプロピルトリメトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにトルエン15部及びイソプロピルアルコール15部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0058】実施例12（積層品の製造）

①プライマ層の形成及び活性化処理

実施例11で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成した。その後、パラジウム-スズコロイド触媒（シプレイ・ファーマーイスト社製、商品名「キャタボジット44」）30ミリリットルとコロイド安定化剤（シプレイ・ファーマーイスト社製、商品名「キャタプレップ44」）270gとを純水に加えて1リットルのキャタリストを調製した。次いで、このキャタリストにプライマ層を形成したABS樹脂シートを1分間浸漬して活性化させた後、水道水で3回洗浄した。その後、めっき反応の促進剤（シプレイ・ファーマーイスト社製、商品名「アクセラレータ242」）50ミリリットルと98%硫酸25ミリリットルと純水に加えて1リットルのアクセラレータ（促進剤）を調製した。次いで、このアクセラレータ（水溶液）にキャタリストに浸漬した後のABS樹脂シートを1分間浸漬し、プライマ層を更に活性化させた後、水道水で3回洗浄し活性化処理を行った。

【0059】②めっき液の調製及びめっき層の形成

無電解ニッケルめっき液（シプレイ・ファーマーイスト社製、商品名「オムニシールド1580」）を標準処方（ニッケルイオン；3.6g/リットル、次亜りん酸ナトリウム；25g/リットル、pH；9.0）で建浴し、37℃に加温した。その後、このめっき浴に、活性化処理したABS樹脂シートを浸漬し、発生する水素によって浮き上がらないように固定した。20分後には白銀色の金属光沢を有するめっき層が形成された。次いで、めっき液を排出し、40℃程度の温純水で洗浄し、エアを吹き付けて水切りしてニッケルめっき層を形成し、ニッケルめっき層を備える積層品を得た。

【0060】実施例13（プライマ剤の調製）

アルコール可溶性エラストマ型ポリウレタン樹脂（三菱化学株式会社製、商品名「PC-200」）20部に、コロイダルシリカ（日産化学株式会社製、商品名「オルガノシリカゾルIPA-ST」、 SiO_2 含有率；30重量%）10部及びフェーグリシドキシドプロピルトリメ

トキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにエタノール60部及びp-トルエンスルホン酸1部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0061】実施例14

実施例13のプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0062】実施例8、9、10、12及び14いずれもクロスカットテープ剥離試験による剥離はみられず、ABS樹脂シートとプライマ層との密着性に優れていた。また、めっき層の表面は平滑で、十分な光沢を有し、特に、銀の析出により形成された銀めっき層は明るい金属光沢を備え、意匠性に優れる積層品が得られた。

【0063】(3) プライマ剤として金属酸化物コロイド及びカップリング剤を使用した場合

実施例15（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂エマルジョン（日本カーバイド株式会社製、商品名「ニカゾールRX-969B」、固形分39%）30部に、酸化アルミニウムコロイド（日産化学株式会社製、 Al_2O_3 含有率；30重量%）10部及びγ-アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBE903」）1部、並びに純水30部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0064】実施例16（積層品の製造）

実施例15で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液及び還元液を調製し、実施例2と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例2と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0065】実施例17

実施例15（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、オルガノ酸化チタンコロイド（日産化学株式会社製、 TiO_2 含有率；30重量%）10部及びγ-グリシドキシドプロピルトリメトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにトルエン30部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0066】実施例18

実施例17で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製

し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0067】実施例19

①プライマ層の形成

実施例18と同様にしてプライマ層を形成し、実施例4と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例4におけると同様の無電解銅めっき浴を建浴し、同様にして銅めっき層を形成し、銅めっき層を備える積層品を得た。

【0068】実施例20（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、オルガノ酸化スズコロイド（日産化学株式会社製、 SnO_2 含有率；30重量%）10部及びγ-グリシドキシドプロピルトリメトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにトルエン15部及びイソプロピルアルコール15部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0069】実施例21（積層品の製造）

実施例20で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成した。その後、実施例12と同様にして活性化処理を行い、次いで、実施例12と同様にしてニッケルめっき層を形成し、ニッケルめっき層を備える積層品を得た。

【0070】実施例22（プライマ剤の調製）

アルコール可溶性エラストマ型ポリウレタン樹脂（三菱化学株式会社製、商品名「PC-200」）20部に、オルガノ酸化チタンコロイド（日産化学株式会社製、 TiO_2 含有率；30重量%）10部及びγ-グリシドキシドプロピルトリメトキシシラン（信越化学株式会社製、商品名「KBM403」）3部、並びにエタノール60部及びp-トルエンスルホン酸1部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0071】実施例23

実施例22のプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液を調製し、一方、実施例3と同様にして還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例3と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例3と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0072】(4) プライマ剤として金属アルコキシドを使用した場合

実施例24（プライマ剤の調製）

アクリル樹脂塗料（大日本塗料株式会社製、品番「249」、固形分25%）30部に、ジルコニウムブチラート（日本曹達株式会社製）6部、及びトルエン30部を配合し、プライマ剤を調製した。

【0073】実施例25（積層品の製造）

実施例24で調製したプライマ剤を使用し、実施例2と同様にしてプライマ層を形成し、実施例2と同様にして活性化処理を行った。その後、実施例2と同様にして銀液及び還元液を調製し、これらの銀液と還元液とを使用して実施例2と同様にして銀めっき層を形成した。また、実施例2と同様にして銀めっき層の表面に保護層を形成し、銀めっき層を備える積層品を得た。

【0074】実施例16、18、19、21、23及び25いずれもクロスカットテープ剥離試験による剥離はみられず、ABS樹脂シートとプライマ層との密着性に優れていた。また、めっき層の表面は平滑で、十分な光沢を有し、特に、銀の析出により形成された銀めっき層は明るい金属光沢を備え、意匠性に優れた積層品が得られた。

【0075】尚、本発明においては、上記の具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、活性化処理は、銀めっき層を形成させるときのみでなく、銅及びニッケルめっきを施す場合においてより効果的であり、特に銅及びニッケルめっきでは活性化処理を施すことが好ましい。更に、めっき層は銀、銅、ニッケル等からなるものに限られず、その他の金属からなるめっき層を形成させることもできる。また、実施例のように無電解めっき層を施した後、導電性となった積層品に、更に電解めっき層を形成させることもできる。

【0076】また、無電解銅めっき液中の銅イオンとしては、硫酸銅、塩化銅等に由来するものを使用することができる。更に、錯化剤としてロッシェル塩、EDTA等を使用することができ、還元剤としてホルムアルデヒ

ド等を使用することもできる。この他、pH調整剤及び緩衝剤として水酸化ナトリウム等のアルカリ性水酸化物、炭酸塩、リン酸塩等を使用することができ、安定剤、促進剤、界面活性剤等も同時に使用することができる。また、この反応は強アルカリ性において行うことが好ましい。

【0077】更に、無電解ニッケルめっき層を形成する場合は、無電解ニッケルめっき液中のニッケルイオンは、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等に由来するものを使用することができ、還元剤としては次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミノボラン等を使用することができる。錯化剤としてはアンモニア、クエン酸等を使用することができる。

【0078】その他、無電解めっき液には、安定剤、促進剤、界面活性剤等を同時に配合することもできる。また、プラスチックの耐熱性が低い場合、及び熱膨張率がプラスチックとめっきされる金属とで大きく異なることによってめっき層の剥離を生ずる場合等においては、アルカリ性で反応が進行する低温タイプのめっき液を使用することが好ましい。

【0079】

【発明の効果】第1発明の無電解めっき用プライマ剤によれば、銀めっき層等の無電解めっき層を、プラスチック等の基材の表面に十分に強固に接合させることができる。また、第2発明によれば、めっき層が、このプライマ剤からなるプライマ層を介して基材の表面に密着され、接合され、意匠性に優れた積層品を得ることができる。更に、第4～6発明によれば、銀めっき層を備える美感に優れた積層品を簡易な方法によって容易に製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA03 AA04 AA13 AA14
AA41 AA47 BA01 BA03 BA08
BA14 BA18 CA05 CA06 CA07
CA18 CA21 CA22 DA01 DB01
DB02 DB04 DB06 DB08 DB19
EA02 EA04

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-129452

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

C23C 18/42

C23C 18/28

(21)Application number : 10-303094

(71)Applicant : INOAC CORP

(22)Date of filing :

23.10.1998

(72)Inventor :

YAMAMOTO TOSHIHIRO

(54) ELECTROLESS PLATING PRIMER AGENT, LAMINATE PROVIDED WITH ELECTROLESS PLATING LAYER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a primer agent for forming an electroless plating layer having beautiful metallic luster, a laminate furnished with the electroless plating layer and the production method thereof.

SOLUTION: A primer agent consisting of (1) an alkoxysilane, (2) at least one of colloidal silica, silane coupling agent and titanium coupling agent, (3) at least one of metal oxide colloid, silane coupling agent and titanium coupling agent or (4) a metal alkoxide except titanium alkoxide and resin is used to firmly hold an electroless plating layer to the surface of formed articles consisting of an ABS resin sheet, etc., through the interposed primer layer (except for vessels having a plating layer on the inner surface), thus obtaining a laminate. Besides, a protective layer may be formed on the electroless plating layer surface to protect the plating layer.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) At least of alkoxysilane, (2) colloidal silica, a silane coupling agent, and the titanium coupling agents on the other hand, (3) inside of metallic-oxide colloid, a silane coupling agent, and a titanium coupling agent -- at least -- on the other hand -- or a primer agent for nonelectrolytic plating containing (4) metal alkoxide (however, except for a titanium alkoxide), and resin.

[Claim 2] A laminated piece provided with a primer layer for joining a substrate and an electroless plating layer characterized by comprising the following, and this substrate and this electroless plating layer (however, the above-mentioned substrate constitutes a container, and when providing the above-mentioned electroless plating layer and the above-mentioned primer layer in the inner surface, it removes.).

At least this primer layer of (1) alkoxysilane, (2) colloidal silica, a silane coupling agent, and the titanium coupling agents on the other hand, (3) inside of metallic-oxide colloid, a silane coupling agent, and a titanium coupling agent -- at least -- on the other hand -- or (4) metal alkoxide (however, except for a titanium alkoxide).

An electroless plating layer drying a primer agent containing resin and making it form.

[Claim 3] A laminated piece provided with the electroless plating layer according to claim 2 by which a transparent protective layer is formed in the surface of the above-mentioned electroless plating layer.

[Claim 4] On the surface of a substrate, of (1) alkoxysilane, (2) colloidal silica, a silane coupling agent, and the titanium coupling agents, at least on the other hand, On the other hand, of metallic-oxide colloid, a silane coupling agent, and the titanium coupling agents, at least (3) Or (4) metal alkoxide (however, except for a titanium alkoxide), The 1st process of applying a primer agent

containing resin, and making it drying and forming a primer layer, And after applying the 2nd solution containing the 1st solution containing silver complex ions, and a reducing agent to the above-mentioned primer layer, A manufacturing method of a laminated piece (however, the above-mentioned substrate constitutes a container, and when providing the above-mentioned electroless plating layer and the above-mentioned primer layer in the inner surface, it removes.) provided with an electroless plating layer provided with the 2nd process of making it drying and forming a silver plating layer.

[Claim 5]A manufacturing method of a laminated piece provided with the electroless plating layer according to claim 4 which performs activation to the above-mentioned primer layer following the 1st process of the above.

[Claim 6]A manufacturing method of a laminated piece provided with the electroless plating layer according to claim 5 provided with a process which contacts solution in which the above-mentioned activation contains at least one sort in a stannous chloride, the first tin of sulfuric acid, the Howe stannous fluoride, and a titanous chloride to the above-mentioned primer layer.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the primer agent for joining an electroless plating layer (only henceforth a plating layer) to a substrate. This invention relates to a laminated piece (however, the above-mentioned substrate constitutes a container, and when providing the above-mentioned electroless plating layer and the above-mentioned primer layer in that inner surface, it removes.) provided with the primer layer which consists of this primer agent, and a plating layer, and a manufacturing method for the same. In detail, it excels in endurance and the plating layer which has beautiful metallic luster is related with the laminated piece formed in the surface. It is related with the manufacturing method which can manufacture such a laminated piece easily especially. In various fields which need design nature, the laminated piece of this invention can be used broadly.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, plastic plating art is known as a method of giving metallic luster to non-conducting materials, such as a plastic. Plastic plating is the method of electroplating, after electric-conduction-izing the plastic material surface with nonelectrolytic plating. The method of raising the adhesion of non-conducting material and a plating layer is taken as the first step of pretreatment of a substrate by the

anchor effect by mechanical surface roughening of chemical surface roughening by strong acid voltinism medicine or strong-base nature medicine, such as ** chromic acid, or ** blast processing, etc.

[0003]In order to plate the surface of a substrate selectively, or in order to avoid use of the chromic acid which is a toxic substance, a paint including the catalyst for nonelectrolytic plating is applied to a substrate, and various kinds of pretreatment methods of raising adhesion are proposed in recent years. As such a pretreatment method, the non-conducting granular material filler which made a surface support atom-like palladium, How to apply to a substrate the paint which the organic binder was made to distribute (JP,9-59778,A), b) A method which applies to a substrate the paint which contains as a filler the hydrate of the composite metal oxide which consists of palladium and titanium, and is activated using sulfuric acid as an accelerator after making it dry (JP,9-135097,A), [0004]c) After applying to the substrate the emulsion type paint containing a stannous chloride and making it dry, How (JP,7-49627,B) to contact a chloride acid-salt-ized palladium solution, d) After applying the paint containing chitosan or chitosan derivatives and making it dry, How (JP,6-33461,B) to contact the chloride acid-salt-ized first tin fluid, and a chloride acid-salt-ized palladium solution to a substrate continuously, e) The acrylonitrile series paint containing the metal salt which reveals the catalysis of a nonelectrolytic plating reaction by reduction is applied to a substrate, and after making it dry, the method (JP,5-331683,A) of carrying out reduction processing, etc. are mentioned.

[0005]However, when the paint containing the filler of a and b is used, it is not obtained but it is necessary to give electroplating thickly to the use of accessories etc., and the smooth side which has metallic luster only with nonelectrolytic plating has many processes, and is complicated. [of processes] In the paint containing the stannous chloride of c, since a stannous chloride is distributed almost uniformly by the coat, the stannous chloride which is not required contains also inside a coat only on the surface, and these do not act as a catalyst. There is a problem will oxidize to the second tin and deactivated [since the stability of a stannous chloride is low, will form an insoluble precipitate $[\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}]$ in a paint, or]. In order to avoid this, when chloride or a chloride is added as stabilizer of a stannous chloride, there is a possibility that these ingredients that remain inside a coat may invade the metal of the plating layer itself or the circumference.

[0006]Also in the paints containing the chitosan of d, etc., when it solubilizes with inorganic acid similarly, there is a possibility that the acid which remains may corrode. In the method of applying the acrylonitrile series paint of e, in order to dissolve polar high acrylonitrile series resin, the polar solvent excellent in solubility is needed, and

when it is a plastic with a ground lacking in solvent resistance, such as polycarbonate, this may be invaded by the solvent. There is also a problem that many of metal salt contained in the inside of a coat like c does not act as a catalyst.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the above-mentioned problem.

The purpose forms a transparent protective layer in various substrates a primer layer, an electroless plating layer, and if needed, It is providing the manufacturing method with which such [again] a laminated piece is easily obtained with the primer agent for forming the primer layer which sticks and joins a laminated piece with the appearance of beautiful metallic luster, and a substrate and an electroless plating layer.

[0008]

[Means for Solving the Problem] A primer agent for nonelectrolytic plating of the 1st invention (1) alkoxysilane, (2) At least of colloidal silica, a silane coupling agent, and the titanium coupling agents on the other hand, (3) inside of metallic-oxide colloid, a silane coupling agent, and a titanium coupling agent -- at least -- on the other hand -- or contain (4) metal alkoxide (however, except for a titanium alkoxide), and resin

[0009] The above "primer agent for nonelectrolytic plating" (henceforth a primer agent) is for being applied on the surface of a substrate, in order to join firmly enough a substrate and an electroless plating layer which consist of non-conducting materials, such as glass and a plastic, and making a primer layer form. This primer layer sticks a plating layer firmly on the surface of a substrate, and it is formed in order to make it hard to exfoliate. It is preferred to form a still more transparent protective layer in the surface of a plating layer. This protective layer is formed for the purpose of protecting a plating layer from friction with a plating layer and other articles or oxidation by oxygen in the air, chemical corrosion by other chemicals, etc.

[0010] As the above "alkoxysilane" of (1), a tetramethoxy silane, the polymer and a tetraethoxysilane, and alkoxysilane of four or more organic functions, such as the polymer, are mentioned. Alkoxysilane of three organic functions represented by methyl trimethoxysilane and alkoxysilane of two organic functions represented by dimethyldimethoxysilane may be contained in small quantities in the range which does not check surface silanol group density or hydrophilic nature of a condensation reaction phase of alkoxysilane, etc.

[0011] It is preferred to use resin provided with a silanol group and a hydrogen bond which alkoxysilane hydrolyzes and produces with alkoxysilane as resin contained in a primer agent, or a functional group which can carry out a chemical bond. As such resin,

an ester bond, ether ****, an amide bond, On what has a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, a sulfhydryl group, etc., and a concrete target, a urethane bond, urea combination, imide bonding, etc. An alkyd resin, an acrylic resin, melamine resin, urethane resin, polyester, polyamide, an epoxy resin, phenol resin, cellulosic resin, etc. are mentioned, and especially an acrylic resin, urethane resin, etc. are preferred. As for these resin, although it is based also on the kind, when solid content of a primer agent is made into 100 weight sections, it is preferred to carry out 30-99 weight-section content especially ten to 99 weight section.

[0012]A primer layer adsorbs so much in a catalyst used for plating, and the adhesion of a primer layer and a plating layer improves, so that there is much alkoxysilane contained in a primer agent. However, if there is too much alkoxysilane, in order that an infinite form silica phase generated by hydrolysis of alkoxysilane may carry out phase separation macroscopically, there are problems, like a primer layer becomes cloudy or a crack enters easily after desiccation. Since a coat lacks in flexibility, adhesion with a substrate may fall. Therefore, as for content of alkoxysilane, when solid content of a primer agent is made into 100 weight sections, it is preferred to consider it as ten to 70 weight section especially one to 90 weight section.

[0013]Since viscosity of a primer agent is adjusted to a moderate range with a coating method, a common solvent of alkoxysilane and resin can also be used as a diluent. However, it is better for this diluent not to have to react to alkoxysilane and to avoid use of higher alcohol, polyhydric alcohol, or ketone. To a primer agent, since hydrolysis of alkoxysilane is promoted, organic acid, such as acetic acid, can also be added as a hydrolysis accelerator if needed. After mixing alkoxysilane and resin, this primer agent makes alkoxysilane hydrolyze, is made to condense selectively, and can also be prepared. It is thought that alkoxysilane contained in a primer agent deposits eventually after stoving where micro phase separation is carried out as an infinite form silica phase into a coat.

[0014]Solvent dispersibility colloidal silica etc. which are produced by hydrolyzing solvent dispersibility colloidal silica and alkoxysilane which replaced water dispersibility colloidal silica by a wet type and water with an organic solvent as the above "colloidal silica" of (2) in an organic solvent are mentioned. If about about ten millimicrons and dispersibility [in / since it is very small / a primer agent] avoid particle diameter of colloidal silica, a transparent and smooth primer layer will be formed.

[0015]When using colloidal silica, it is preferred to use as resin a thing provided with a functional group which reacts to a silane coupling agent or a titanium coupling agent, or has compatibility at least. The thing same as such resin as a case of (1) is mentioned,

and especially an acrylic resin, urethane resin, etc. are preferred. Content of resin contained in a primer agent can be made comparable as a case of (1). In the case of water dispersibility colloidal silica, it is preferred to use it combining a resin emulsion.

[0016] A primer layer adsorbs so much in a catalyst used for plating, and the adhesion of a primer layer and a plating layer improves, so that there is much colloidal silica contained in a primer agent. However, when there is too much colloidal silica, there are problems, like a crack goes into a primer layer easily after desiccation. Since a coat lacks in flexibility, adhesion with a substrate may fall. Therefore, as for content of colloidal silica, when solid content of a primer agent is made into 100 weight sections, it is preferred to consider it as ten to 70 weight section especially one to 90 weight section.

[0017] As the above "silane coupling agent" used together with colloidal silica, or the above "titanium coupling agent", A thing provided with both a silanol group which colloidal silica has, a functional group of hydrolysis nature which may be condensed, and a functional group which reacts to resin or has compatibility at least can be used. Gamma-glycidoxypyrtrimetoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, etc. are mentioned as a silane coupling agent. As a titanium coupling agent, isopropylisostearoyl titanate, bis(dioctylpyrophosphate)ethylene titanate, etc. can be mentioned. As for these coupling agents, when colloidal silica is made into 100 weight sections, it is preferred to carry out 2-10 weight-section use especially one to 20 weight section. When using it combining water dispersibility colloidal silica and a resin emulsion, water can adjust viscosity of a primer agent in a range suitable for spreading.

[0018] As the above "metallic-oxide colloid" of (3), Water dispersibility metallic-oxide colloid produced by throwing in underwater solvent dispersibility metallic-oxide colloid and metallic-oxide colloid which are produced by hydrolyzing a metal alkoxide in an organic solvent, organic solvent dispersibility group oxide colloid produced by carrying out solvent substitution of this, etc. are mentioned. Specifically, titanium oxide, an aluminum oxide, antimony oxide, tin oxide, zirconium oxide, etc. are mentioned. If about about ten millimicrons and dispersibility [in / since it is very small / a primer agent] avoid particle diameter of metallic-oxide colloid, a transparent and smooth primer layer will be formed.

[0019] When using metallic-oxide colloid, as resin, a thing provided with a functional group which reacts to a silane coupling agent or a titanium coupling agent, or has compatibility at least can be used. The thing same as such resin as a case of (1) is mentioned, and especially an acrylic resin, urethane resin, etc. are preferred. Content of resin contained in a primer agent can be made comparable as a case of (1).

[0020] A primer layer adsorbs so much in a catalyst used for plating, and the adhesion of a primer layer and a plating layer improves, so that there is much metallic-oxide colloid

contained in a primer agent. However, when there is too much metallic-oxide colloid, there are problems, like a crack goes into a primer layer easily after desiccation. Since a coat lacks in flexibility, adhesion with a substrate may fall. Therefore, as for content of metallic-oxide colloid, when solid content of a primer agent is made into 100 weight sections, it is preferred to consider it as ten to 70 weight section especially one to 90 weight section.

[0021]As a silane coupling agent used together with metallic-oxide colloid, or a titanium coupling agent, a thing provided with both M-OH radical which metallic-oxide colloid has, a functional group of hydrolysis nature which may be condensed, and a functional group which reacts to resin or has compatibility at least can be used, and, specifically, ** [that it is the same as that of a case of (2)] can be mentioned. As for these coupling agents, when metallic-oxide colloid is made into 100 weight sections, it is preferred to carry out 2-10 weight-section use especially one to 20 weight section.

When using it combining water dispersibility metallic-oxide colloid and a resin emulsion, water can adjust viscosity of a primer agent in a range suitable for spreading.

[0022]As a metal alkoxide of (4), they are a general formula and $M(OR)_n$ (however, M is a zirconium, aluminum, etc. and is not titanium.). When R is an alkyl group of the carbon numbers 1-4 and n is two or more, R may be the same and may differ. What is expressed can be used. Specifically, zirconium butyrate, aluminum mono-sec-BUTOKISHIJI isopropylate, etc. are mentioned.

[0023]When using a metal alkoxide, it is preferred to use as resin what has M-OH radical and a hydrogen bond which this metal alkoxide hydrolyzes and produces, or a functional group which can carry out a chemical bond. The thing same as such resin as a case of (1) is mentioned, and especially an acrylic resin, urethane resin, etc. are preferred. Content of resin contained in a primer agent can be made comparable as a case of (1).

[0024]A primer layer adsorbs so much in a catalyst used for plating, and the adhesion of a primer layer and a plating layer improves, so that there are many metal alkoxides contained in a primer agent. However, if there are too many metal alkoxides, in order that an infinite form silica phase generated by hydrolysis of a metal alkoxide may carry out phase separation macroscopically, there are problems, like a primer layer becomes cloudy or a crack enters easily after desiccation. Since a coat lacks in flexibility, adhesion with a substrate may fall. Therefore, as for the amount of owners of a metal alkoxide, when solid content of a primer agent is made into 100 weight sections, it is preferred to consider it as ten to 70 weight section especially one to 90 weight section.

[0025]Since viscosity of a primer agent is adjusted to a moderate range with a coating method, a common solvent of a metal alkoxide and resin can also be used as a diluent.

However, it is better for this diluent not to have to react to a metal alkoxide and to avoid use of higher alcohol, polyhydric alcohol, or ketone. To a primer agent, since hydrolysis of a metal alkoxide is promoted, organic acid, such as acetic acid, can also be added as a hydrolysis accelerator if needed. After mixing a metal alkoxide and resin, this primer agent makes a metal alkoxide hydrolyze, is made to condense selectively, and can also be prepared. It is thought that a metal alkoxide contained in a primer agent deposits eventually after stoving where micro phase separation is carried out as an infinite form metal oxide phase into a coat. Two or more metal alkoxides can be used together, and a composite metal oxide phase can also be deposited.

[0026]A laminated piece provided with an electroless plating layer of the 2nd invention, A laminated piece provided with a primer layer for joining a substrate, an electroless plating layer, and this substrate and this electroless plating layer. (however, the above-mentioned substrate constitutes a container, and when providing the above-mentioned electroless plating layer and the above-mentioned primer layer in the inner surface, it removes.) -- setting, this primer layer, (1) At least of alkoxysilane, (2) colloidal silica, a silane coupling agent, and the titanium coupling agents on the other hand, (3) inside of metallic-oxide colloid, a silane coupling agent, and a titanium coupling agent -- at least -- on the other hand -- or dry a primer agent containing (4) metal alkoxide (however, except for a titanium alkoxide), and resin, and make it form This container accommodates an article of liquefied ** in an inside, and means mold goods which can keep this and can be saved.

[0027]the above "substrate" should just be what can apply a primer agent -- ** et al., such as a plastic, wood, metal, glass, and other ceramics, -- so-called -- they may be any. Thickness in particular of this substrate is not restricted. The above "laminated piece" is useful as accessories, a light reflex object, etc.

[0028]The above "electroless plating layer" is the plating layer formed by a nonelectrolytic plating method. It can use without restricting especially usual methods, such as a method using an oxidation-reduction reaction, and a method using a substitution reaction, as this nonelectrolytic plating method. A method of specifically plating gold, silver, copper, nickel, palladium, etc. by an autocatalytic reduction reaction of a metal ion contained in electroless plating liquid, a method of using a silver mirror reaction, etc. can be mentioned.

[0029]The above "primer layer" can be made to form by applying a primer agent containing resin which a specific compound, etc. and water and an organic solvent of (1) - (4) of the 1st invention can be made to dissolve or distribute by a proper method on the surface of a substrate, and drying a coat formed. This (1) A compound of - (4), etc. are tough and a primer layer which consists of a primer agent containing the

aforementioned resin excels [compound] in adhesion with a substrate and an electroless plating layer, and an adhesive property. Since especially an acrylic resin is excellent in adhesion, it is more preferred.

[0030] It is preferred to provide a transparent protective layer like the 3rd invention on the surface of an electroless plating layer. This protective layer may be directly formed in the surface of a plating layer, and between a plating layer and a protective layer, when the adhesion of other above effects, for example, a plating layer of the protective layer itself, is still scarcer, a thin layer which has an adhesive property may be formed in both sides of a protective layer and a plating layer. This protective layer can be formed with a solution in which liquefied resin, water, or an organic solvent which does not contain a solvent was made to dissolve resin, or dispersion liquid which distributed resin. As for these resin, choosing with the characteristic etc. of material which constitutes a substrate is preferred, and it is preferred that contraction at the time of applying a solution or dispersion liquid to a plating layer, drying them, and considering it as a protective layer is small resin. As such resin, liquid epoxy resin, unsaturated polyester resin, a fluoro-resin, an acrylic resin, melamine resin, silicone resin, etc. can be used. Urethane resin, polyester, a polyvinylidene chloride, etc. can also be used, and these can also be used as aqueous emulsion resin.

[0031] A manufacturing method of a laminated piece (however, the above-mentioned substrate constitutes a container, and when providing the above-mentioned electroless plating layer and the above-mentioned primer layer in the inner surface, it removes.) provided with an electroless plating layer of the 4th invention, On the surface of a substrate, of (1) alkoxysilane, (2) colloidal silica, a silane coupling agent, and the titanium coupling agents, at least on the other hand, On the other hand, of metallic-oxide colloid, a silane coupling agent, and the titanium coupling agents, at least (3) Or (4) metal alkoxide (however, except for a titanium alkoxide), After applying to the above-mentioned primer layer the 2nd solution containing the 1st process of applying a primer agent containing resin, and making it drying and forming a primer layer, the 1st solution containing silver complex ions, and a reducing agent, it has the 2nd process of making it drying and forming a silver plating layer.

[0032] After a primer layer sprays a primer agent on a container internal surface, applies it with an air spray machine etc. and considers it as a coat, it can form this coat easily the time required and by drying at a proper temperature with the presentation of a primer agent, etc. Especially although thickness in particular of a primer layer is not limited, it can usually be about 10 micrometers 5-20 micrometers.

[0033] As the above "1st solution containing silver complex ions", it is preferred to use an ammonia nature silver nitrate aqueous solution. Dissolving silver nitrate in pure

water or distilled water, and stirring this solution, black precipitation disappears, it can be dropped and this ammonia nature silver nitrate aqueous solution can prepare an ammonia solution until solution becomes transparent. Sodium hydroxide may be blended with this ammonia nature silver nitrate aqueous solution. A reduction reaction can be promoted by this and reaction time can be adjusted with a kind of reducing agent, and combination with concentration. A surface-active agent can also be blended with this solution. By blending this surface-active agent, wettability with a primer layer can be raised and the adhesion of a silver plating layer and a primer layer and an adhesive property can be raised. However, as for a surface-active agent, it is preferred to add a proper quantity in order to reduce speed of a reduction reaction of silver complex ions. [0034]It can be used without being limited especially if it is solution which contains a water-soluble reducing agent which can return silver complex ions as the above "2nd solution containing a reducing agent." Usually, solution containing D(+)-glucose, formaldehyde, a Rochell salt, a nitric acid conversion thing of sucrose, glyoxal, hydrazine sulfate, etc. can be used.

[0035]As for this 1st solution and 2nd solution, it is preferred that are applied to a primer layer, or homogeneity is distributed and mixed more when applied, and if it can apply such, a method in particular of spreading will not be restricted. For example, the 1st solution and the 2nd solution can be mixed beforehand and it can apply by carrying out the sialorrhea of this mixed liquor on the surface of a substrate etc. It can apply by mixing the 1st solution and the 2nd solution beforehand, and spraying this mixed liquor on a primer layer using a spray machine etc., or spraying using a spray machine etc. which have the structure which mixes 2 liquid and carries out the regurgitation promptly within a head of a spray machine. The 1st solution and the 2nd solution are made to breathe out respectively from two spray nozzles, it is among the air, or both solution is mixed on a primer layer, and applying is also possible.

[0036]As a reducing agent contained in the 2nd solution, there are what has comparatively strong reducing power, and what has comparatively weak reducing power, and a good silver plating layer can be made to form by mixed and using these by a necessary quantitative ratio suitably. When applying especially with a spray machine, it is preferred to use strong formalin, glyoxal, hydrazine sulfate, or these mixtures of reducing power mainly comparatively as a reducing agent contained in the 2nd solution. On the other hand, when applying by sialorrhea etc., things which have comparatively weak reducing power, such as glucose and a Rochell salt, can be used.

[0037]After mixing the 1st solution and the 2nd solution beforehand, when applying, it is necessary to adjust a kind and a quantitative ratio of a reducing agent in consideration of temperature to deposit, humidity, speed of a deposit, etc. so that a deposit of silver

may start after applying, and so that the deposit may be less than a long time. For example, when mixing the 1st solution and the 2nd solution beforehand, carrying out the sialorrhea of this mixed liquor on the surface of a substrate and applying at temperature of 25 **, and 50% of relative humidity, A deposit of silver can be terminated in 10 to 30 minutes by using the 2nd solution that contains D(+)-glucose about 2.5% of the weight as a reducing agent.

[0038]When applying especially with a spray machine among the above-mentioned coating methods, it is preferred to perform activation to a primer layer before applying these solution like the 5th invention. It is thought that a compound of (1) - (4) contained in a primer agent carries out adsorption maintenance of the catalyst for causing reduction reactions, such as silver complex ions. As this catalyst, there are the precious metals usually used with nonelectrolytic plating, such as palladium, the 1st tin ion in solution indicated to the 6th invention and the 1st titanium ion, and silver metal in which a reducing agent comes to return silver complex ions in a reduction reaction which occurs easily like a silver mirror reaction.

[0039]This activation can be performed by various kinds of following methods including a method of contacting solution containing a specific compound of the 6th invention, etc.

- a) Contact solution including at least one kind in a stannous chloride, the first tin of sulfuric acid, the Howe stannous fluoride, and a titanous chloride which were made into chloride acidity to a primer layer.
- b) Contact activation liquid containing sulfuric acid after contacting solution containing palladium ion and tin (II) ion to a primer layer (catalyser-accelerator process).
- c) Contact simultaneously stannous chloride solution of chloride acidity, and a chloride aqueous solution of the precious metals, such as a palladium chloride of chloride acidity, to a primer layer (sensitizer-activator process).
- d) Contact simultaneously sulfate-water solutions, such as a palladium chloride, and reduction liquid containing sodium hypophosphite etc. to a primer layer (the activator accelerator method). Restriction in particular may not be carried out, but a treating solution is poured into a container, and may be discharged, a spray nozzle may be inserted from an opening of a container, and a method of contact with activation liquid and a primer layer may also spray a treating solution on a primer layer. When performing a silver mirror reaction finally, it is most economical like the 6th invention to perform the a method.

[0040]It is preferred to use a drainage system emulsion etc. which contain various kinds of resin as mentioned above for the surface of a silver plating layer formed as mentioned above, and to form a transparent protective layer in it. After washing an

electroless plating layer, it is not necessary to make it dry, it is only fully draining water, and when forming this protective layer especially by a drainage system emulsion, since it is good, a manufacturing process can be simplified.

[0041]

[Function] Beautiful metallic luster can be given to the base material surface which consists of various materials in this invention, without performing electroplating, since the primer layer which carried out mixed stirring of the various additive agents including a coupling agent etc. selectively was formed in plastic paint. Since the electroless plating layer was provided in this primer layer and the transparent protective layer was provided if needed further suitably, the laminated piece which has beautiful metallic luster can be obtained easily.

[0042]

[Embodiment of the Invention](1) When alkoxysilane is used as a primer agent, it is Example 1 (preparation of a primer agent).

Six copies of tetraethoxysilanes (the Shin-etsu chemicals incorporated company make, trade name "KBE04") and 30 copies of toluene were blended with 30 copies of acrylic resin coating (the Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot numbers "249", 25% of solid content), and the primer agent was prepared.

[0043] Example 2 (manufacture of a laminated piece)

** The primer agent prepared in formation example 1 of the primer layer is applied to the surface of an ABS-plastics sheet [60x130x1(thickness)mm] with an air spray machine, After forming a coat about 10 microns thick, with the hot wind circulation type dryer by which temperature control was carried out to 60 **, it was made to dry for 1 hour and the primer layer was formed.

** The activation stannous chloride 10g and 10 ml of 36% chloride were added to pure water, and 1-l. SENSHITAIZA (sensitization agent) was prepared. After immersing the ABS-plastics sheet which formed the primer layer in this SENSHITAIZA (solution) for 20 seconds and activating the surface of a primer layer, pure water washed 3 times.

[0044]** If dropping is continued further, an ammonia solution being slowly dropped at the silver nitrate aqueous solution in which preparation of plating liquid and 1 l. of formation pure water of the plating layer were made to dissolve the silver nitrate 25g, and stirring the black precipitate to generate, black precipitate disappears gradually. Black precipitate disappeared thoroughly, when solution became transparent, dropping was stopped, and silver liquid was prepared. The consumed ammonia solution was 23 ml. On the other hand, 25g of D(+)-glucose was dissolved in 1 l. of pure water, and reduction liquid was prepared. The container with a capacity of 1 l. was filled with these silver liquid and reduction liquid by the volume ratio 1:1, and the ABS-plastics sheet

which carried out activation was immersed promptly. Although the temperature of silver liquid and reduction liquid was 25 **, it began to color brown in about 10 seconds, and bright silver metallic luster was revealed gradually. After it discharged silver liquid and reduction liquid after neglecting it for 20 minutes then and completing a deposit of silver, and tap water fully washed, it was made to dry like ** and the silver plating layer was formed.

[0045]** Spray coating of the formation two-component type acrylic urethane paint (the Origin Electric Co., Ltd. make, trade name "ORIJI plate Z") of a protective layer was carried out on the surface of the silver plating layer, it dried at 60 ** after that for 1 hour, the protective layer was formed, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0046]Example 3 (manufacture of a laminated piece).

** The primer agent prepared in formation and the activation example 1 of the primer layer was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2.

** Silver liquid was prepared like preparation of plating liquid and the formation example 2 of a plating layer. On the other hand, pure water was made to dissolve 50 ml of 40-% of the weight solution of a glyoxal, and 20 g of D(+)-glucose in 1 l. of pure water, and 1 l. of reduction liquid was prepared. When these silver liquid and reduction liquid were sprayed for 5 seconds on the surface of the primer layer, it was begun to color them promptly by 1 ml/second of discharge quantity, with two **** spray machines, respectively brown, and bright silver metallic luster was revealed gradually. Then, fully washed, it was made to dry like ** of Example 2 by about 40 ** hot pure water, and the silver plating layer was formed.

[0047]** Apply the formation ultraviolet curing type acrylic paint (the Kazunobu chemicals incorporated company make, trade name "F-355") of a protective layer on the surface of a silver plating layer.

Then, ultraviolet rays were irradiated with and stiffened, the protective layer was formed, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0048]Example 4 (manufacture of a laminated piece)

** The primer layer was formed like formation and the activation example 3 of a primer layer. Then, after immersing the ABS-plastics sheet which formed the primer layer in SENSHTAIZA prepared like Example 2 for 1 minute and activating the surface of a primer layer, tap water washed 3 times. Subsequently, add 1 ml of chloride to pure water 36% with 0.1 g of palladium chlorides, and a 1-l. activator (activator) is prepared, After immersing the ABS-plastics sheet after being immersed in this activator (solution)

at synthesizer TAIZA for 1 minute and activating the surface of a primer layer further, tap water washed 3 times.

[0049]** the formation radio solution copper plating solution (SHIPUREI Far East company make.) of preparation of plating liquid and a plating layer The initial make-up of electrolytic bath of the trade name "Omni shield 1598" was carried out by the standard formula (copper ion; 2.0g /, sodium hydroxide;6.5g/l. l., formaldehyde;2.5g/l., EDTA;20g/l.), and it warmed at 47 **. Then, it fixed so that the ABS-plastics sheet which carried out activation to this plating bath might be immersed and it might not come floating by the hydrogen to generate. 20 minutes afterward, the plating layer which has brown metallic luster was formed. Subsequently, plating liquid was discharged, and it washed by about 40 ** hot pure water, and sprayed and drained off water from exhaust air, and the laminated piece provided with a copper plating layer was obtained.

[0050]Example 5 (preparation of a primer agent)

alcoholic soluble elastomer type polyurethane resin (the Mitsubishi Chemical, Inc. make.) Trade name "PC-200" Five copies of tetraethoxysilanes (the Shin-etsu chemicals incorporated company make, trade name "KBE04"), 60 copies of ethanol, and one copy of p-toluenesulfonic acid were blended with 20 copies, and the primer agent was prepared.

[0051]Example 6 (manufacture of a laminated piece)

The primer agent prepared in Example 5 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2. Then, silver liquid was prepared like Example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like Example 3, and the silver plating layer was formed like Example 3 using these silver liquids and reduction liquid. The protective layer was formed on the surface of the silver plating layer like Example 3, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0052]Examples 2, 3, 4, and 6 -- neither was seen but the exfoliation by a crosscut tape friction test excelled [neither] in the adhesion of an ABS-plastics sheet and a primer layer. It was smooth and the surface of a plating layer had sufficient gloss, especially the silver plating layer formed by the deposit of silver was provided with bright metallic luster, and the laminated piece which is excellent in design nature was obtained.

[0053](2) When colloidal silica and a coupling agent are used as a primer agent, it is Example 7 (preparation of a primer agent).

To 30 copies of acrylic resin coating (the Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot numbers "249", 25% of solid content). colloidal silica (the Nissan chemicals incorporated company make and a trade name "organosilica sol XBA-ST".) SiO_2

content; ten copies and 30-% of the weight, three copies of gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (the Shin-etsu chemicals incorporated company make, trade name "KBM403"), and 30 copies of toluene were blended, and the primer agent was prepared.

[0054]Example 8 (manufacture of a laminated piece)

The primer agent prepared in Example 7 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2. Then, plating liquid and reduction liquid were prepared like Example 2, and the plating layer was formed similarly. Subsequently, the protective layer was formed like Example 2 and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0055]Example 9 (manufacture of a laminated piece)

The primer agent prepared in Example 7 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2. Then, silver liquid was prepared like Example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like Example 3, and the silver plating layer was formed like Example 3 using these silver liquids and reduction liquid. The protective layer was formed on the surface of the silver plating layer like Example 3, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0056]Example 10 (manufacture of a laminated piece)

The primer agent prepared in Example 7 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 4. Then, the initial make-up of electrolytic bath of the same non-electrolytic copper plating bath as Example 4 was carried out, the copper plating layer was formed similarly, and the laminated piece provided with a copper plating layer was obtained.

[0057]Example 11 (preparation of a primer agent)

To 30 copies of acrylic resin coating (the Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot numbers "249", 25% of solid content). colloidal silica (the Nissan chemicals incorporated company make and a trade name "organosilica sol IPA-ST".) SiO_2 content; ten copies and 30-% of the weight, three copies of gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (the Shin-etsu chemicals incorporated company make, trade name "KBM403"), 15 copies of toluene, and 15 copies of isopropyl alcohol were blended, and the primer agent was prepared.

[0058]Example 12 (manufacture of a laminated piece)

** The primer agent prepared in formation and the activation example 11 of the primer layer was used, and the primer layer was formed like Example 2. then, a palladium tin colloidal catalyst (SHIPUREI Far East company make.) Trade name "KYATAPOJITTO 44" 30 ml and 270 g of colloid stabilizing agents (SHIPUREI Far

East company make, trade name "KYATA prep 44") were added to pure water, and a 1-l. catalyst was prepared. Subsequently, after immersing the ABS-plastics sheet in which the primer layer was formed in this catalyst for 1 minute and activating it, tap water washed 3 times. Then, in addition to 50 ml of accelerators (SHIPUREI Far East company make, trade name "accelerator 242"), and 25 ml of 98% sulfuric acid and pure water of a plating reaction, a 1-l. accelerator (accelerator) was prepared. Subsequently, after immersing the ABS-plastics sheet after being immersed in this accelerator (solution) at a catalyst for 1 minute and activating a primer layer further, tap water washed 3 times and activation was performed.

[0059]** the formation electroless nickel plating liquid (SHIPUREI Far East company make.) of preparation of plating liquid and a plating layer The initial make-up of electrolytic bath of the trade name "Omni shield 1580" was carried out by the standard formula (nickel ion; 3.6g /, sodium hypophosphite; 25g/l. l., pH; 9.0), and it warmed at 37 **. Then, it fixed so that the ABS-plastics sheet which carried out activation to this plating bath might be immersed and it might not come floating by the hydrogen to generate. 20 minutes afterward, the plating layer which has metallic luster of a silvery snow color was formed. Subsequently, plating liquid was discharged and it washed by about 40 ** hot pure water, and it sprayed and drained off water from exhaust air, the nickel plating layer was formed, and the laminated piece provided with a nickel plating layer was obtained.

[0060]Example 13 (preparation of a primer agent)

alcoholic soluble elastomer type polyurethane resin (the Mitsubishi Chemical, Inc. make.) trade name "PC-200" 20 copy -- colloidal silica (the Nissan chemicals incorporated company make.) trade name "organosilica sol IPA-ST" SiO₂ content; 30 % of the weight 10 copy and gamma-glycidic KISHIDO propyltrimethoxysilane (the Shin-etsu chemicals incorporated company make.) Trade name "KBM403" Three copies, 60 copies of ethanol, and one copy of p-toluenesulfonic acid were blended, and the primer agent was prepared.

[0061]The primer agent of example 14 Example 13 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2. Then, silver liquid was prepared like Example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like Example 3, and the silver plating layer was formed like Example 3 using these silver liquids and reduction liquid. The protective layer was formed on the surface of the silver plating layer like Example 3, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0062]Examples 8, 9, 10, 12, and 14 -- neither was seen but the exfoliation by a crosscut tape friction test excelled [neither] in the adhesion of an ABS-plastics sheet and a

primer layer. It was smooth and the surface of a plating layer had sufficient gloss, especially the silver plating layer formed by the deposit of silver was provided with bright metallic luster, and the laminated piece which is excellent in design nature was obtained.

[0063](3) When metallic-oxide colloid and a coupling agent are used as a primer agent, it is Example 15 (preparation of a primer agent).

an acrylic resin emulsion (Japan carbide incorporated company make and a trade name "NIKAZORU RX-969B".) 30 copies of 39% solid content -- aluminum oxide colloid (the Nissan chemicals incorporated company make.) aluminum₂O₃ content; ten copies and 30-% of the weight, one copy of gamma-aminopropyl triethoxysilane (the Shin-etsu chemicals incorporated company make, trade name "KBE903"), and 30 copies of pure water were blended, and the primer agent was prepared.

[0064]Example 16 (manufacture of a laminated piece)

The primer agent prepared in Example 15 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2. Then, silver liquid and reduction liquid were prepared like Example 2, and the silver plating layer was formed like Example 2. The protective layer was formed on the surface of the silver plating layer like Example 2, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0065]Example 17 Example 15 (preparation of a primer agent)

To 30 copies of acrylic resin coating (the Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot numbers "249", 25% of solid content). Ten copies of ORGANO titanium oxide colloid (the Nissan chemicals incorporated company make, TiO₂ content; 30 % of the weight), three copies of gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (the Shin-etsu chemicals incorporated company make, trade name "KBM403"), and 30 copies of toluene were blended, and the primer agent was prepared.

[0066]The primer agent prepared in example 18 Example 17 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2. Then, silver liquid was prepared like Example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like Example 3, and the silver plating layer was formed like Example 3 using these silver liquids and reduction liquid. The protective layer was formed on the surface of the silver plating layer like Example 3, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0067]The primer layer was formed like the formation example 18 of an example 19** primer layer, and activation was performed like Example 4. Then, also in Example 4, the initial make-up of electrolytic bath of the same non-electrolytic copper plating bath was carried out, the copper plating layer was formed similarly, and the laminated piece

provided with a copper plating layer was obtained.

[0068]Example 20 (preparation of a primer agent)

To 30 copies of acrylic resin coating (the Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot numbers "249", 25% of solid content). ten copies of ORGANO tin-oxide colloid (the Nissan chemicals incorporated company make, SnO_2 content; 30 % of the weight), and gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (the Shin-etsu chemicals incorporated company make.) Trade name "KBM403" Three copies, 15 copies of toluene, and 15 copies of isopropyl alcohol were blended, and the primer agent was prepared.

[0069]Example 21 (manufacture of a laminated piece)

The primer agent prepared in Example 20 was used, and the primer layer was formed like Example 2. Then, activation was performed like Example 12, it ranked second, the nickel plating layer was formed like Example 12, and the laminated piece provided with a nickel plating layer was obtained.

[0070]Example 22 (preparation of a primer agent)

alcoholic soluble elastomer type polyurethane resin (the Mitsubishi Chemical, Inc. make.) trade name "PC-200" 20 copy -- ORGANO titanium oxide colloid (the Nissan chemicals incorporated company make.) TiO_2 content; ten copies and 30-% of the weight, three copies of gamma-glycide KISHIDO propyltrimethoxysilane (the Shin-etsu chemicals incorporated company make, trade name "KBM403"), 60 copies of ethanol, and one copy of p-toluenesulfonic acid were blended, and the primer agent was prepared.

[0071]The primer agent of example 23 Example 22 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2. Then, silver liquid was prepared like Example 2, on the other hand, reduction liquid was prepared like Example 3, and the silver plating layer was formed like Example 3 using these silver liquids and reduction liquid. The protective layer was formed on the surface of the silver plating layer like Example 3, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0072](4) When a metal alkoxide is used as a primer agent, it is Example 24 (preparation of a primer agent).

Six copies of zirconium butyrates (made by Nippon Soda Co., Ltd.) and 30 copies of toluene were blended with 30 copies of acrylic resin coating (the Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make, lot numbers "249", 25% of solid content), and the primer agent was prepared.

[0073]Example 25 (manufacture of a laminated piece)

The primer agent prepared in Example 24 was used, the primer layer was formed like Example 2, and activation was performed like Example 2. Then, silver liquid and

reduction liquid were prepared like Example 2, and the silver plating layer was formed like Example 2 using these silver liquids and reduction liquid. The protective layer was formed on the surface of the silver plating layer like Example 2, and the laminated piece provided with a silver plating layer was obtained.

[0074]Examples 16, 18, 19, 21, 23, and 25 -- neither was seen but the exfoliation by a crosscut tape friction test excelled [neither] in the adhesion of an ABS-plastics sheet and a primer layer. It was smooth and the surface of a plating layer had sufficient gloss, especially the silver plating layer formed by the deposit of silver was provided with bright metallic luster, and the laminated piece which is excellent in design nature was obtained.

[0075]In this invention, it is not restricted to what is shown in the above-mentioned concrete example, but can be considered as the example variously changed within the limits of this invention according to the purpose and the use. That is, activation is more effective not only when making a silver plating layer form, but when performing copper and nickel plating, and it is preferred especially to perform activation by copper and nickel plating. A plating layer is not restricted to what consists of silver, copper, nickel, etc., but can also make the plating layer which consists of other metal form. After giving an electroless plating layer like an example, an electrolysis plating layer can also be made to form in the laminated piece used as conductivity further.

[0076]As a copper ion in non-electrolytic copper plating liquid, the thing originating in copper sulfate, a copper chloride, etc. can be used. A Rochell salt, EDTA, etc. can be used as a complexing agent, and formaldehyde etc. can also be used as a reducing agent. In addition, alkali hydroxide, such as sodium hydroxide, carbonate, an phosphate, etc. can be used as a pH adjuster and a buffer, and stabilizer, an accelerator, a surface-active agent, etc. can be used simultaneously. It is preferred to perform this reaction in strong-base nature.

[0077]When forming an electroless nickel plating layer, the thing originating in nickel sulfate, nickel chloride, etc. can be used for the nickel ion in electroless nickel plating liquid, and sodium hypophosphite, dimethylamino borane, etc. can be used for it as a reducing agent. Ammonia, citrate, etc. can be used as a complexing agent.

[0078]In addition, stabilizer, an accelerator, a surface-active agent, etc. can also be simultaneously blended with electroless plating liquid. When the heat resistance of a plastic is low, and when a plastic differs in a coefficient of thermal expansion greatly from the metal plated, in the case where exfoliation of a plating layer is produced etc., it is preferred to use the plating liquid of the low-temperature type with which a reaction advances by alkalinity.

[0079]

[Effect of the Invention]According to the primer agent for nonelectrolytic plating of the 1st invention, electroless plating layers, such as a silver plating layer, can be joined to the surface of substrates, such as a plastic, firmly enough. According to the 2nd invention, via the primer layer which consists of this primer agent, it is stuck to a plating layer on the surface of a substrate, it is joined, and the laminated piece which is excellent in design nature can be obtained. According to the 4-6th inventions, the laminated piece which is excellent in aesthetic sense provided with a silver plating layer can be easily manufactured by a simple method.

[Translation done.]